



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 52 420 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 52 420.6
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 97
㉒ Offenlegungstag: 29. 7. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 G 12/06
C 08 G 12/12
C 08 G 12/32
C 08 L 61/20
C 08 J 3/12
C 09 D 5/00
B 01 J 20/26

DE 197 52 420 A 1

㉔ Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉕ Vertreter:
W. Kraus und Kollegen, 80539 München

㉖ Erfinder:
Nastke, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 14558
Bergholz-Rehbrücke, DE; Rafler, Gerald,
Dipl.-Chem. Dr., 14473 Potsdam, DE

㉗ Entgegenhaltungen:
DE-OS 24 15 762
DE-OS 23 63 791
DD 2 77 911
DD 2 43 035

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Aminoplastgranulate, ihre Herstellung und Verwendung

㉙ Beschrieben werden neue Aminoplastgranulate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem Aminoplastpräkondensate aus Aldehyden und Verbindungen mit zwei oder mehreren Amino- oder Iminogruppen im Molekül säurekatalysiert polykondensiert werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

i) das Aminoplastpräkondensat in einer Emulsion aus Wasser und einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit durch Rühren mit einer Schwergeschwindigkeit von $15000-35000\text{ s}^{-1}$ verteilt, um eine Fällungsemulsion zu bilden, wobei das Volumenverhältnis von Emulsion und Aminoplastpräkondensat 2,5 : 1 bis 6,5 : 1 beträgt und das Mischungsverhältnis von hydrophober zu hydrophiler Phase in der Fällungsemulsion im Bereich von 1 : 15 bis 1 : 0,8 liegt,

und säurekatalysiert polymerisiert,

ii) das in Stufe i) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und unter Bewegung nachhärten läßt,

iii) das in Stufe ii) erhaltene granulatförmige Produkt entwässert und wäscht und gegebenenfalls nachbehandelt und trocknet.

Die beschriebenen Aminoplastgranulate können als Ab- und Adsorptionsmaterialien, Füllstoffe, Papierhilfsmittel sowie Opazifiziersysteme in Farben und Lacken verwendet werden.

DE 197 52 420 A 1

Die Erfindung betrifft neue Aminoplastgranulate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Ab- und Adsorptionsmaterialien, Füllstoffe, Papierhilfsmittel sowie Opazifiziersysteme in Farben und Lacken.

Aminoplaste sind Aldehyd-Kondensate aus Verbindungen mit meist zwei oder mehreren Amino- oder Iminogruppen im Molekül. Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von feinteiligen sowie von granulatförmigen Feststoffen aus Aminoharzen bekannt (A. Renner, Makromolekulare Chemie 120 (1968) 68, A. Renner, Makromolekulare Chemie 149 (1971) 1).

Insbesondere sind solche Verfahren auch Gegenstand einer Reihe von Schutzrechtsanmeldungen bzw. Schutzrechten, wie z. B. die US-Patente 3 909 348 und 4 035 328, die deutschen Patentanmeldungen bzw. Patente 19 07 914, 19 36 748, 20 46 271, 21 15 374, 23 63 791, 1 19 802, 2 43 035 und 2 77 911 sowie die britischen Patente 1 071 307 und 1 043 437.

Gemäß dem vorgenannten Stand der Technik ist es möglich, fein- und feinsteilige Produkte zu erhalten, während die Herstellung von granulatförmigen Produkten mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist:

Die bekannten Verfahren benötigen zur Präparation der Granulate zum einen zusätzliche organische Zuschlagstoffe, wie Schutzkolloide (vgl. DE 19 07 914, GB 1 071 307, DE 19 36 748 u. a.), die nachweislich auch in die Partikel zumindest teilweise, sei es kovalent oder adsorptiv, eingebaut werden, wodurch die Partikel in der Regel ihren inerten Charakter verlieren, oder zum anderen werden die verwendeten Vorkondensate bereits während ihrer Synthese modifiziert, meist durch Einbau von sulfidischen Komponenten oder Ausrüstung mit sulfonsauren Gruppen (vgl. z. B. DD 2 43 035). Die Modifizierung der Vorkondensate bedeutet ebenfalls eine Veränderung der chemischen Struktur, den Einbau von Fremdatomen oder -molekülen, die oft Unverträglichkeiten mit den Einsatzorten und -zwecken bedeuten und ebenfalls den inerten Charakter der Partikel negativ beeinflussen können.

Für einen großen Teil der Anwendungen ist es erforderlich, die Aldehydfreisetzung während des Verarbeitungsprozesses zum Finalprodukt und beim Einsatz dieser Finalprodukte zu minimieren bzw. ganz zu unterbinden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Aminoplastgranulat bereitzustellen, welches keinen freien Aldehyd und auch keine chemischen Gruppierungen, wie Methoxymethyl-, Methylol- oder Dimethylenetherstrukturen, die durch wärme- oder katalytische Belastung Aldehyd in nachweisbaren Mengen (vgl. DIN 16 746) freisetzen, enthält. Die feinteiligen Aminoplastgranulate sollen eine möglichst hohe mechanische Stabilität aufweisen, d. h. einen geringen Abrieb zeigen, druckstabil sein und einen minimalen Staubanteil aus dem Herstellungsprozeß aufweisen.

Der Erfindung liegt des weiteren die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfaches und ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von solchen Aminoplastgranulaten bereitzustellen, die überdies eine gute Sorptionseigenschaft für organische und anorganische Flüssigkeiten und Gase aufweisen sollen, wobei, wie voranstehend ausgeführt, die Granulate eine möglichst hohe mechanische Stabilität aufweisen und frei von formaldehydabspaltenden Verbindungen hergestellt werden sollten, ohne dabei jedoch die Möglichkeiten einer chemischen Modifizierung zu beschränken, die über Heteroreaktionen oder eine Modifizierung des Vorkondensates stattfinden könnte. Die Granulate sollten möglichst keine Quellungserscheinungen und Gelblockungseffekte zeigen, die nur ein auf das Granulat Korn begrenztes Sorptionsvermögen bedingen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Aminoplastgranulaten, bei dem Aminoplastprä-kondensate aus Aldehyden und Verbindungen mit zwei oder mehreren Amino- oder Iminogruppen im Molekül säurekatalysiert polykondensiert werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- i) das Aminoplastprä-kondensat in einer Emulsion aus Wasser und einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit durch Rühren mit einer Schergeschwindigkeit von 15.000 s^{-1} bis 35.000 s^{-1} verteilt, um eine Fällungsemulsion zu bilden, wobei das Volumenverhältnis von Emulsion und Aminoplastprä-kondensat 2,5 : 1 bis 6,5 : 1 beträgt und das Mischungsverhältnis von hydrophober zu hydrophiler Phase in der Fällungsemulsion im Bereich von 1 : 15 bis 1 : 0,8 liegt, und säurekatalysiert polymerisiert,
- ii) das in Stufe i) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und unter Bewegung nachhärten läßt,
- iii) das in Stufe ii) erhaltene granulatförmige Produkt entwässert und wäscht und gegebenenfalls nachbehandelt und trocknet.

Die Erfindung beruht mithin auf der überraschenden Feststellung, daß unter den geänderten Reaktionsbedingungen während der Fällung beim Einsatz von Emulsionen mit ihren Grenzflächenerscheinungen eine grundlegende gewünschte Modifizierung der Partikeleigenschaften hinsichtlich ihres morphologischen und chemischen Erscheinungsbildes erreichbar ist. Beim Einsatz eines Rotor-Stator-Rührsystems in der Anfangsphase der Polykondensation erhält man unter den sich verändernden grenzflächenaktiven Eigenschaften der Vorkondensate während deren Fällungsprozesses granulenförmige Aminoplastteilchen, die den postulierten Anforderungen entsprechen und in vielfältiger Weise modifiziert werden können. Zur Herstellung der Aminoplastprä-kondensate werden aminogruppenhaltige Verbindungen mit Aldehyden in einer Vorkondensationsstufe umgesetzt. Als aminogruppenhaltige Verbindungen werden Harnstoff und Melamin bevorzugt eingesetzt. Als Aldehydkomponente werden bevorzugt Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal verwendet. Eingesetzt werden auch Mischungen der Komponenten oder modifizierende Substanzen, wie Acrylamid, Guanidiniumverbindungen, Aminosäuren u. ä. Verbindungen. Die Vorkondensate werden in der Regel unter milden alkalischen Bedingungen (pH-Wert 7 bis 10) hergestellt, wobei zur pH-Werteinstellung Alkalilaugen bevorzugt verwendet werden. Die Aldehyde werden als wäßrige Lösungen eingesetzt. Die Reaktionsteilnehmer zur Bereitung des Prä-kondensates werden unter leichtem Rühren bei Temperaturen von 50 bis 100°C während 10 bis 120 Minuten, bevorzugt 60 Minuten, umgesetzt. Die eingesetzten Aldehydmengen werden durch den Aminogruppenträger bestimmt, wobei zur Variation der morphologischen Struktur der Halb- und Finalprodukte bei den Aminogruppenträgern breite Gestaltungsmöglichkeiten vor-

handen sind. So lassen sich z. B. die von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten in Abhängigkeit vom angewandten Harnstoff-Formaldehyd-Molverhältnis bekannten morphologischen Effekte bei diesem Verfahren genauso realisieren (vgl. A. Renner, Makromolekulare Chemie 149 (1971) 1).

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Aminoplastpräkondensate unter hoher Schergeschwindigkeit in eine Öl/Wasser-Emulsion, die den Katalysator für die Polykondensation bereits enthält, schnell eingetragen werden. Eine solche hohe Schergeschwindigkeit läßt sich beispielsweise mittels eines Ultra-Turrax-Rührers oder eines Rotor-Stator-Rührers mit Pumpwirkung realisieren. Die Geschwindigkeit der Fällung wird vorrangig durch die vorgegebene Temperatur der Fällungsemulsion bestimmt und beträgt bei Raumtemperatur etwa 10 Minuten, bei einer Temperatur von 70°C etwa 2 Minuten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Schergeschwindigkeit in der Stufe i), wie voranstehend ausgeführt, 15.000 s⁻¹ bis 35.000 s⁻¹, vorzugsweise 15.000 s⁻¹ bis 22.000 s⁻¹.

Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich diese Zahlenangaben immer auf ein bestimmtes Scherelement beziehen, wie z. B. das Scherelement Ultra Turrax der Firma IKA Staufen T50 mit Scherkopf G40F. Daher können bei Verwendung eines anderen Scherelements die Schergeschwindigkeiten, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlich sind, von den oben genannten Bereichen abweichen. Diese können jedoch dem Fachmann als Richtschnur dienen. Für die erfolgreiche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist allein entscheidend, daß die Aminoplastpräkondensate mit hoher Schergeschwindigkeit in die Öl/Wasser-Emulsion eingetragen werden.

Die erfindungsgemäß verwendete Öl/Wasser-Emulsion besteht neben Wasser aus einer damit nicht mischbaren Flüssigkeit. Solche mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten sind beispielsweise leichtflüchtige organische Lösungsmittel, wie Hexan, Benzin oder Benzinfraktionen.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Volumenverhältnis von Emulsion und Aminoplastpräkondensat. Dieses beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (beim Einsatz von Präkondensatlösungen mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-%) 2,5 : 1 bis 6,5 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 4, 5 : 1.

Beim Einsatz einer 50-Gew.-%igen wäßrigen Harnstoff-Formaldehyd-Präkondensatlösung sollte beispielsweise das Volumenverhältnis von Präkondensatlösung und Emulsion nicht wesentlich höher als 1 : 3 liegen.

Die Erfindung beruht des weiteren auf der überraschenden Feststellung, daß sich unabhängig vom jeweiligen Amin/Aldehyd-Molverhältnis in der Anfangsphase der Polykondensation eine gelartig kompakte, lamellenähnliche Struktur des Gesamtsystems aufbaut, die dann durch Rühren mit einem geeigneten Rührwerk, an dem nur möglichst geringe Scherkräfte/-geschwindigkeiten auftreten, z. B. Propellerrührer bei 100 RPM, die Granulatstruktur mit ihrem charakteristischen Porenverhältnis ausbildet.

In Stufe ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens darf das Reaktionsprodukt nur mit möglichst geringer Scherkraft gerührt bzw. bewegt werden, da hohe Scherkräfte das gebildete Granulat wieder zerstören würden. Allerdings muß das Reaktionsgemisch auch bewegt werden, da ein Absetzen des Reaktionsprodukts nachteilig ist.

Dem Fachmann sind entsprechende Vorrichtungen bekannt, mit denen er ein solches Bewegen des Reaktionsgemischs bewirken kann, z. B. Vibratormischer oder Taumelmischer. Wie bereits erwähnt, ist es auch möglich, einen Propellerrührer zu verwenden, wobei dieser mit möglichst niedriger Umdrehungszahl, d. h. etwa 100 RPM, betrieben werden soll.

Das Mischungsverhältnis von organischer zu wäßriger Phase in der Fällungsemulsion kann dabei innerhalb weiter Bereiche variiert werden, sollte jedoch vorzugsweise im Bereich hydrophobe/hydrophile Phase von 1 : 15 bis 1 : 0,8, vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 3 liegen.

Als Fällungskatalysatoren sind alle üblichen organischen und anorganischen sauer reagierenden Verbindungen wie z. B. Zitronensäure, Amidosulfonsäure, Salzsäure, Phosphorsäure u. ä. zu verwenden. Die Nachhärtezeit kann 60 Minuten bis 24 Stunden betragen.

Die Verdünnung des Reaktionsprodukts mit Wasser ist aus technologischer Sicht oft notwendig, und zwar in den Fällen, wo es sich um hohe Feststoffgehalte in der Suspension und den Einsatz feststehender Rührkessel handelt. Es entstehen Suspensionen, die aufgrund ihrer Konsistenz nicht mehr problemlos ausgetragen werden können. Werden in diesen Fällen dekantierbare Reaktoren verwendet, kann auch hier die Wasserrückgabe entfallen. Zusätzlich eingetragenes Wasser belastet jedoch die Energiebilanz des Prozesses und den Wasserschuhalt.

Anschließend können die Produkte beispielsweise in einer Schälzentrifuge vom flüssigen Medium getrennt werden, wahlweise als feuchtes Pulver mit einer Restfeuchte von ca. 30 bis 40% oder durch Trocknung mit Lösemittellückgewinnung ihrem Verwendungszweck zugeführt werden. Die abgetrennten Fällungsmedien können nach Analyse und Wiederaufstockung der Ingredienzien im Kreislauf gefahren werden und minimieren damit eine Umweltbelastung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Eigenschaften des Aminoplastgranulats dadurch zu beeinflussen, daß der Fällungsemulsion bestimmte Zuschlagstoffe zugesetzt werden. Beispielsweise können der Fällungsemulsion tensidisch wirkende Kondensate, wie z. B. Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate beigegeben werden.

Weitere Zuschlagstoffe sind Verdickungsmittel, z. B. auf der Basis von Zellulosederivaten oder Polysacchariden, wie z. B. Xanthan-Gum-Präparate, oder Pigmente, wie Farbstoffe, Titandioxid, Zinkoxid oder Eisenoxide.

Des weiteren können der Fällungsemulsion inerte Materialien, wie z. B. Silikate, in Wasser nicht lösliche Salze, Kieselgele, Kreiden und ähnliche Stoffe zugesetzt werden.

Als vorteilhaft für bestimmte Anwendungszwecke erweist sich auch die Zugabe von feinteiligen bis feinstteiligen Polymeren, z. B. auf Polyacrylatbasis.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, bestimmte Wirkstoffe, wie beispielsweise ätherische Öle, Pflanzenschutzmittel, wie Insektizide, Fungizide, Herbizide oder Repellents sowie Wachs-Wirkstoff-Kombinationen oder Düngemittelkombinationen in das Aminoplastgranulat einzuarbeiten.

Dabei ist ein interessanter Aspekt dieser Verfahrensweise, daß in den jeweiligen Phasen gelöste, emulgierte oder dispergierte Substanzen in die Granulate inkorporiert werden. In der Emulsionsfällungslösung, die auch den sauren Katalysator enthält, verfügen die in der Anfangsphase sich bildenden Kolloide über eine hohe Flockulierungsneigung.

Insbesondere ist dieser Prozeß bei Polykondensaten zu beobachten, deren Bildung über die Entwicklung eines Gelsta-

diums verläuft, wie dies insbesondere bei Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten der Fall ist. Aber auch modifizierte Vorkondensate (z. B. Modifizierung mit Acrylamid, Aminosäuren, Guanidiniumverbindungen o. ä. Produkten) und Vorkondensate, die mit anderen Aldehyden synthetisiert wurden (z. B. Glyoxal, Propionaldehyd, Glutaraldehyd bzw. deren Mischungen) verfügen über eine genügend große Flockulierungsneigung, um die granulatförmigen Partikel zu bilden.

Die für diese Granulate typische Porenstruktur ist für Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationspolymere in der Tabelle 1 beispielhaft gezeigt. Der Anteil an Meso- und Mikroporen zeigt sich hier deutlich erhöht.

Tabelle 1 Quecksilberintrusionsporosimetrie verschiedener Aminoplastgranulate auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis

| Porendurchmesser μm | F/H = 1,0) * Porenvolumen $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | F/H = 1,0 | F/H = 1,5 |
|--------------------------------|--|-----------|-----------|
| 12,4 bis 17,6 | 0,077 | 0,037 | 0,09 |
| 0,85 bis 12,4 | 0,399 | 1,96 | 2,19 |
| 0,014 bis 0,85 | 0,118 | 0,3 | 0,33 |

) * Vergleichsbeispiel ohne Emulsionsbildung

Oft wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Einsatzgebiet eine Nachbehandlung der Produkte notwendig. Regelmäßig handelt es sich hierbei um Waschen, die direkt auf den technischen Aggregaten des Trennprozesses durchgeführt werden. Die Waschen erfolgen dabei mit Wasser, dem auch Zusatzstoffe beigelegt sein können, wie z. B. Alkalien (Natronlauge, Triäthanolamin) zur Neutralisation der Produkte oder Formaldehydfänger (z. B. Sulfite und Hydrogensulfite, Amine, Ammoniak).

Die Anwendungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäß hergestellte Aminoplastgranulat sind vielfach. So kann es eingesetzt werden als Sorptions- und Trägermaterial für Wirkstoffe im Altrar-, Forst-, Kosmetik- und Hygienebereich, als Trägermaterial für analytische Reagenzien, als Ab-/Adsorbiermaterial in der Abwasser- und Abluftreinigung, evtl. auch mit katalytischer Ausrüstung, als Sorptionsmittel für flüssige Medien sowohl organischer als auch anorganischer Natur bei der Leckagen- und Havariebekämpfung unter besonderer Ausnutzung der flammhemmenden Wirkung dieser Stoffe sowie als Polymerzuschlagstoff mit speziell auszustellenden Eigenschaften, wie Flammenschutzrüstung, Farbstoffträger, Pigmentträger und z. B. die spezifische Dichte des Polymeren veränderndes Material.

Des weiteren kann das erfindungsgemäß hergestellte Aminoplastgranulat als Opazifiziersystem in Farben und Lacken sowie als Papierhilfsmittel verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Bereitung eines Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates

In einem geeigneten Gefäß mit Rührer und Rückflußkühler werden 750 g 30-Gew.-%ige wäßrige Formaldehydlösung vorgelegt und mit 1 N Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,7 eingestellt. Dazu gibt man 150 g Harnstoff und heizt auf 70°C unter leichtem Rühren und Rückflußkühlung auf und hält die Temperatur über 60 Minuten. Das Vorkondensat kann direkt oder nach Abkühlung in der Füllungs-emulsion weiterverarbeitet werden. In gleicher Weise können Vorkondensate mit Harnstoff-Formaldehyd-Molverhältnissen im Bereich von 1 : 0,8 bis 1 : 3,5 bereitete werden.

Beispiel 2

Bereitung eines Melamin-Glutaraldehyd-Vorkondensates

In einem geeigneten Gefäß mit Rührer und Rückflußkühler werden 1000 g einer 2,6 molaren wäßrigen Glutaraldehydlösung vorgelegt und mit 0,1 N Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 7,0 eingestellt, dazu gibt man 145 g Melamin (s-Triaminotriazin) und beläßt unter leichtem Rühren 30 Minuten bei 40°C. Die Lösung kann direkt dem Füllungsprozeß zugeführt werden.

In gleicher Weise können auch andere Aldehyde und Melamin-Aldehyd-Molverhältnisse realisiert werden.

Beispiel 3

Fällung eines Produktes

In einem geeigneten Gefäß, ausgerüstet mit einem Rotor-Stator-Rührsystem mit Pumpwirkung und einem Blatt-, Propeller- oder ähnlichem Rührer, der nur geringe Scherkräfte erzeugt, werden 1750 ml Wasser, 225 ml Benzin und 110 ml

konzentrierte Salzsäure vorgelegt und dann bei 25°C schnell 750 ml des Vorkondensates unter hoher Scherung (z. B. Ultra-Turrax T50, 1000 RPM) eingetragen, nach 7-minütiger Rührzeit wird der Rotor-Stator-Rührer abgeschaltet und mit dem einfachen Rührer leicht weitergerührt (z. B. 100 RPM). Nach weiteren 10 Minuten beendet man das Rühren und läßt bei Raumtemperatur mindestens 2 Stunden nachreifen, jedoch nicht länger als 24 Stunden, anschließend wird das Produkt ausgetragen, beispielsweise auf einer Schälzentrifuge gewaschen, neutralisiert und ggf. wird, wenn es der Einsatzzweck erforderlich macht, in geeigneter Weise nachbehandelt.

Das Füllungsmedium wird zurückgeführt und kann nach Analyse und Aufstockung der Ingredienzien wieder verwendet werden.

Beispiel 4

Fällung eines Produktes

Es wird wie im Beispiel 3 verfahren. Zum Einsatz gelangen Präkondensate nach Beispiel 2.

Beispiel 5

Fällung eines Produktes

Es wird wie in den Beispielen 3 und 4 verfahren, wobei der Anteil der organischen mit Wasser nicht mischbaren Phase im Füllungsmedium 900 ml beträgt.

Beispiel 6

Fällung eines Produktes

Es wird wie in den anderen Beispielen verfahren. Als Katalysator werden 150 ml einer 20-Gew.-%igen wäßrigen Amidosulfonsäurelösung eingesetzt.

Die nachstehende Tabelle 2 veranschaulicht die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Aminoplastgranulate, wenn diese z. B. als Sorptionsmittel verwendet werden. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Aminoplastgranulate durch eine hohe Saugleistung, ein überdurchschnittlich niedriges Schüttgewicht sowie ihr spezifisches Porenverhältnis aus. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten Aminoplastgranulate ist darin zu sehen, daß sie keiner signifikanten Volumenänderung unterliegen und daß bei ihnen kein Gelblockingeffekt auftritt.

Tabelle 2

Eigenschaften verschiedener Sorptionsmittel im Vergleich

| Produkt | Sorption/ Wasser g/g | Schüttge- wicht g/l | Volumen- änderung % | Gelblocking- effekt |
|----------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| erfindungs- gemäß | ca. 20 | 50-80 | < 2 | nein |
| Piafine (SKW) | ca. 10 | 150-200 | < 5 | nein |
| Pergopak (CIBA) | ca. 10-12 | 180 | < 5 | nein |
| L 030 (ATO) | > 50 | > 800 | > 400 | ja |
| 2065 R (DOW) | > 50 | > 600 | > 400 | ja |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoplastgranulaten, bei dem Aminoplastpräkondensate aus Aldehyden und Verbindungen mit zwei oder mehreren Amino- oder Iminogruppen im Molekül säurekatalysiert polykondensiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

- i) das Aminoplastpräkondensat in einer Emulsion aus Wasser und einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit durch Rühren mit einer Schergeschwindigkeit von $15.000-35.000\text{ s}^{-1}$ verteilt, um eine Fällungsemulsion zu bilden, wobei das Volumenverhältnis von Emulsion und Aminoplastpräkondensat 2,5 : 1 bis 6,5 : 1 beträgt und das Mischungsverhältnis von hydrophober zu hydrophiler Phase in der Fällungsemulsion im Bereich von 1 : 15 bis 1 : 0,8 liegt, und säurekatalysiert polymerisiert,

ii) das in Stufe i) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und unter Bewegung nachhärten läßt.

iii) das in Stufe ii) erhaltene granulatformige Produkt entwässert und wäscht und gegebenenfalls nachbehandelt und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mischungsverhältnis von hydrophober zu hydrophiler Phase in der Fällungsemulsion auf einen Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 3, einstellt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit ein organisches, leichtflüchtiges Lösungsmittel, insbesondere Hexan, Benzin, Benzinfraktionen oder Gemische davon verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aminoplastpräkondensat durch Kondensation bei einem pH-Wert von 6,5 bis 10 aus Melamin, Harnstoff und Gemischen davon herstellt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aldehydkomponente des Präkondensats Formaldehyd, Glyoxal, Glutardialdehyd sowie Gemische davon verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Fällungsemulsion organische und/oder anorganische Säuren oder Gemische davon als Katalysatoren zusetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säure aus Salzsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, und/oder Phosphorsäure auswählt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man der Fällungsemulsion Zuschlagstoffe zusetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuschlagstoffe aus Verdickungsmitteln, Pigmenten, inerten Materialien, feinteiligen Polymeren und Wirkstoffen auswählt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Fällungsemulsion tensidisch wirkende Kondensate zusetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man der Fällungsemulsion kolloide Metalle zusetzt.
12. Aminoplastgranulat, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verwendung des Aminoplastgranulats nach Anspruch 12 als Ab- und Adsorptionsmaterial.
14. Verwendung des Aminoplastgranulats nach Anspruch 12 als Füllstoff, insbesondere als Zuschlagstoff für Polymere.
15. Verwendung des Aminoplastgranulats nach Anspruch 12 als Papierhilfsmittel.
16. Verwendung des Aminoplastgranulats nach Anspruch 12 als Opazifiziersystem in Farben und Lacken.
17. Verwendung des Aminoplastgranulats nach Anspruch 12 als Trägermaterial.